

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-164381

(43)Date of publication of application : 19.06.2001

(51)Int.Cl.

C23C 28/00

(21)Application number : 11-347296

(71)Applicant : TOCALO CO LTD  
IDEMITSU ENG CO LTD

(22)Date of filing : 07.12.1999

(72)Inventor : HARADA YOSHIO  
ENTO NAOKI  
YAMAGUCHI SHIGEO(54) COMPOSITE COATED MEMBER EXCELLENT IN SULFURIC ACID DEW POINT CORROSION  
RESISTANCE AND PRODUCING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a composite coated member exhibiting characteristics excellent in durability to sulfuric acid dew point corrosion, as for members used for fields such as a boiler, a gas turbine and a diesel engine using sulfur compound-containing fossil fuel, in the case the same members are subjected to sulfuric acid dew point corrosion caused by their contact with combustion exhaust gas.

SOLUTION: The surface of a base material made of steel is deposited with a composite film composed of an undercoat of Cr or an Ni-Cr alloy deposited by a dry coating process such as a thermal spraying method, a PVD method and a cementation method or an undercoat of Cr film-deposited by an electroplating method and a dense ceramic top-coat of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qexcellent in adhesion with the undercoat and deposited by a chemical densifying method thereon.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-164381

(P2001-164381A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコート* (参考)
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	B 4 K 0 4 4

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-347296

(22) 出願日 平成11年12月7日 (1999.12.7)

(71) 出願人 000109875

トーカロ株式会社

兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号

(71) 出願人 000183624

出光エンジニアリング株式会社

千葉県千葉市中央区新田町37番24号

(72) 発明者 原田 良夫

兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号 トーカロ株式会社内

(74) 代理人 100080687

弁理士 小川 順三 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐硫酸露点腐食性に優れた複合被覆部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 硫黄化合物を含む化石燃料を使用するボイラ、ガスタービン、ディーゼルエンジンなどの分野に使用される部材について、これらの部材が燃焼排ガスに接することに起因して硫酸露点腐食を受ける場合に、その腐食に対する耐久性に優れた特性を示す複合被覆部材を提供すること。

【解決手段】 鋼製基材の表面に、溶射法、PVD法、拡散浸透法などのドライ被覆プロセスなどによって形成したCr、Ni-Cr合金のアンダーコートまたは電気めっき法によって成膜したCrのアンダーコートと、その上に化学緻密化法によって形成した緻密でアンダーコートとの密着性に優れたセラミック質のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のトップコートからなる複合皮膜を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼製基材の表面に、溶射法、PVD法および拡散浸透法のうちから選ばれるいずれか一種以上のドライ被覆プロセスまたは電気めっき法によって、アンダーコートとして金属質Cr・Cr合金からなるドライ被覆・めっき層を有し、さらにそのアンダーコート上には、トップコートとしてセラミック質 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ からなる化学緻密化層を有することを特徴とする耐硫酸露点腐食性に優れた複合被覆部材。

【請求項2】 アンダーコートは、溶射法、PVD法および拡散浸透法のうちから選ばれるいずれか一種以上のドライ被覆プロセスまたは電気めっき法によって形成され、トップコートは、クロム酸溶液を塗布、乾燥、焼成する化学緻密化法によって形成されたものである請求項1に記載の複合被覆部材。

【請求項3】 アンダーコートとして形成された金属質Cr・Cr合金からなるドライ被覆・めっき層は膜厚が5～200  $\mu\text{m}$ で、トップコートとして形成されたセラミック質 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ からなる化学緻密化層の膜厚は2～20  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載の複合被覆部材。

【請求項4】 化石燃料の燃焼によって発生する燃焼排ガスの流動雰囲気中であって、硫酸露点温度を挟んで、その上下の温度域に繰り返し曝される環境において、空気予熱器の低温端部用部材として用いられることを特徴とする請求項1、2または3に記載の複合被覆部材。

【請求項5】 鋼製基材の表面に、溶射法、PVD法および拡散浸透法のうちから選ばれるいずれか一種以上のドライ被覆プロセス、または電気めっき法によって、アンダーコートとして金属質Cr・Cr合金からなるドライ被覆・めっき層を形成し、次いでそのアンダーコート上に、クロム酸またはクロム酸塩の水溶液を塗布し、乾燥し、400～600℃で焼成する操作を複数回繰り返す処理からなる化学緻密化法によって、トップコートとしてセラミック質 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ からなる化学緻密化層を被成することを特徴とする耐硫酸露点腐食性に優れた複合被覆部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の属する技術分野】

【0001】本発明は、硫黄化合物を含む化石燃料を使用するボイラ、ガスタービン、ディーゼルエンジンなどの分野において使用される部材について、これらの部材が燃焼排ガスに接することによって起因して起きる硫酸露点腐食を受ける場合に、その腐食に対する耐久性に優れた特性を示す複合被覆部材とこの部材の製造方法に関する提案である。また、本発明にかかる部材は、石油精製プロセスの残渣油、重質油あるいはオイルコークス、アスファルトなどの燃焼ガスと接触することによる硫酸露点腐食対策用材料としても有用である。

【0002】

【従来の技術】硫黄化合物等の不純物を含む石炭や石油系燃料は、これを燃焼させると、その硫黄化合物は殆ど二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )となり、その一部はさらに酸化されて三酸化硫黄あるいは無水硫酸( $\text{SO}_3$ )となる。これらの硫黄化合物は一般に、 $\text{SO}_x$ と総称されている。この $\text{SO}_x$ は、それが気体(ガス)として存在する限り、鋼構造物がこのガスと接触しても激しく腐食損傷することはない。しかし、たとえば燃焼排ガス中に含まれている $\text{SO}_3$ というのは、その燃焼排ガス温度が次第に低下してくると、排ガス中の水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )と反応して硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )蒸気となり、さらには空気予熱器などの低温の伝熱面に接触すると液体の硫酸となって凝縮する。これが硫酸露点と呼ばれる現象であって、通常100～160℃の温度域で生じることが知られている。しかも、この現象は、硫酸濃度が凝縮によって60～90%にも達するため、強い腐食性を発揮することでも知られている。

【0003】そこで、斯界においては従来から、硫酸露点腐食対策として、次に示すような対策が講じられている。

- (1) 硫黄を含まない良質の燃料を使用する(対策1)。
- (2) 燃焼排ガス中に含まれる $\text{SO}_3$ 量が少なくなるように、燃焼時の過剰空気量を極力少なくする(対策2)。
- (3) 硫酸が凝縮付着する環境を極力なくするため、排ガス温度の低温化を防止する(対策3)。
- (4) 硫酸が凝縮付着する場所に用いる材料として、耐硫酸露点腐食鋼を採用して腐食速度を抑制する(対策4)。

(5) 燃料中あるいは燃焼排ガス中に、アルカリ化合物やアルカリ土類化合物を注入して、硫酸を化学的に中和させる(対策5)。

(6) 硫酸が凝縮付着する部分の鋼材の表面に、耐食性を有する表面処理皮膜を被覆して、硫酸の腐食作用を抑制する(対策6)。

【0004】しかしながら、これらの従来技術による対策には、次に示すような問題点が指摘されていた。例えば、硫黄化合物を含まない良質の燃料を使用する対策1は、燃料が高価であるため経済的でない。対策2の技術は、硫酸の生成量は減少し腐食損耗速度は遅くなるものの、腐食を完全に防止することができないこと、および低過剰空気燃焼の採用によって燃焼排ガス中に未燃炭素分が増加するため、排煙公害を促進させる可能性がある。対策3の技術では、燃焼排ガスが保有する熱エネルギーの利用がなくなるため、プラント効率の低下を招き、経済的な損失が大きく実用的でない。対策4の技術は、耐硫酸露点鋼ではあるがなおその耐久性は短く、さらに高機能の耐食性鋼の開発が望まれている。対策5の技術は、中和反応による硫酸の無害化を期待できるものの、注入するアルカリ化合物(アルカリ土類)はもとより、排ガス中に含まれる硫酸量がともに非常に少ないた

め、燃焼排ガス中で両者が接触する確率が少なく、硫酸を完全に中和させることはできない(排ガス中の硫酸量は20~60ppm)。

【0005】対策6の技術は、本発明で提案する技術に属するものであり、これまでに次に示すような表面処理技術が提案されている。たとえば、(a) CrとMoを含むNi基合金とSiを15~30%含むFe基合金を用いて溶射被覆する技術(特開平7-90534号公報、特開平9-3616号公報)、(b) 1~3mm径のMo粒子を含むNiめっきを施した後、その上に $Al_2O_3$ 粉末を含むCrを拡散浸透させる技術(特開平8-270886号公報)、(c) JIS H8303 規定のNi基自溶合金を被覆する技術(特開平9-31576号公報)、(d) 耐硫酸性を有する鉛をライニングする技術(特開昭57-131998号公報)などがあるが、これらの先行技術をもってしても、硫酸露点腐食を完全に防止することができないのが実情である。

【0006】特に、最近のプラントや装置類の運転は、社会的、経済的な面から省人化と長時間運転による運転効率の向上に対する要請が強く、長寿命化要求による高性能耐硫酸露点腐食表面処理技術の確立が求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上掲の従来技術、とくに、対策6として検討された従来の耐硫酸露点腐食表面処理技術のような問題点を解決することを目的とするものである。

(1) 対策6-(a)のように、耐硫酸性に富んだ溶射材料を用いて得られる溶射皮膜は、この溶射皮膜が多孔質であるため、硫酸が皮膜の気孔部を通して内部へ浸入して基材を腐食させる。そのため、溶射皮膜自体は健全であっても、比較的短期間で皮膜の剥離が生じる。

(2) 対策6-(c)のように、Ni基自溶合金の溶射皮膜をフュージングして気孔を消失させる技術では、フュージング温度が1000℃以上となるため、気孔はなくなるものの、基材の品質に冶金的な劣化が起こるとともに、熱変形するという欠点がある。

(3) また、従来技術による表面処理皮膜共通の課題として、ユングストローム型空気予熱器の低温端部およびこの部分に取付けられているシールプレートのように、硫酸露点温度を中心としてその上下の温度域中に繰り返し曝されるような環境条件の下では、殆どの表面処理皮膜が早期に腐食される現象があり、未だにこの特殊な硫酸露点腐食環境下に耐える表面処理技術は提案されていない。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述した課題を解決すべく開発したものであって、下記の要旨構成からなることを特徴とする。即ち、本発明は、鋼製基材の表面に、溶射法、PVD法および拡散浸透法のうちから選ばれるいずれか一種以上のドライ被覆プロセス、また

は電気めっき法によって、アンダーコートとして形成された金属質Cr・Cr合金からなるドライ被覆・めっき層を有し、さらにそのアンダーコート上には、化学緻密化法によって、トップコートとして形成されたセラミック質 $Cr_2O_3$ からなる化学緻密化層を有することを特徴とする耐硫酸露点腐食性に優れた複合被覆部材である。

【0009】なお、本発明は、アンダーコートとして形成された金属質Cr・Cr合金からなるドライ被覆・めっき層は膜厚が5~200 $\mu m$ で、トップコートとして形成されたセラミックス質 $Cr_2O_3$ からなる化学緻密化層の膜厚は2~20 $\mu m$ であることをが好ましい。また、本発明は、化石燃料の燃焼によって発生する燃焼排ガスの流動雰囲気中において、硫酸露点温度を挟んで、その上下の温度域に繰り返し曝される環境において、空気予熱器の低温端部用部材として用いられることが好ましい。

【0010】さらに、本発明は、鋼製基材の表面に、溶射法、PVD法および拡散浸透法のうちから選ばれるいずれか一種以上のドライ被覆プロセス、または電気めっき法によって、アンダーコートとして金属質Cr・Cr合金からなるドライ被覆・めっき層を形成し、次いでそのアンダーコート上に、クロム酸またはクロム酸塩の水溶液を塗布し、乾燥し、400~600℃で焼成する操作を複数回繰り返す処理からなる化学緻密化法によって、トップコートとしてセラミック質 $Cr_2O_3$ からなる化学緻密化層を被成することを特徴とする耐硫酸露点腐食性に優れた複合被覆部材の製造方法を提案する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明にかかる耐硫酸露点腐食性に優れた複合被覆部材は、鋼製基材の表面に、アンダーコートとして形成された金属質Cr・Cr合金からなるドライ被覆・めっき層と、その上にトップコートとして形成されたセラミック質 $Cr_2O_3$ 化学緻密化層とからなる複合皮膜を被覆形成したものである。即ち、鋼製基材の表面に被覆されたアンダーコートであるCrやCr-Ni合金のドライ被覆・めっき層は、膜厚が5~200 $\mu m$ が適している。そのうち、電気めっき法で得られるCrめっき膜の場合は5~100 $\mu m$ が好適で、溶射法、PVD法、拡散処理法などのドライ被覆プロセスによって形成されるCrまたはCr合金膜は10~200 $\mu m$ の範囲の厚さが好適である。この理由は、5 $\mu m$ より薄い膜厚では、たとえその上に $Cr_2O_3$ 膜が形成されても十分な耐食性が得られず、また、200 $\mu m$ 以上の厚膜を施しても耐食性が格段に向上することがないので、経済的に得策でないからである。

【0012】本発明において、アンダーコートの形成手段として、PVD法や拡散処理法、溶射法などのドライ被覆プロセスに着目した理由は、これらの処理法はいずれも処理排水がないため、環境汚染の影響が少ないうえ、処理速度が大きく(一度に大量の製品の処理が可能…拡散処理法の場合)、また生産性の向上に寄与できる

ためである。

【0013】また、本発明において、アンダーコートは、CrやCr-Ni合金のような金属質の層に限定した理由は、トップコートとして形成する化学的緻密化法によるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミック被覆との密着性が良好であるうえ、アンダーコート自体が耐硫酸性に優れているためである。

【0014】次に、トップコートとして化学緻密化処理によって形成されるセラミック質のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>化学緻密化層は、その厚さが2～20μmとすることが好適である。この理由は、2μmより薄いと皮膜に貫通気孔が残存するため十分な耐食性を発揮することができず、一方、20μmより厚くすると使用環境で割れやすくなるとともに、トップコートの形成に長時間を必要とするため生産コストが増加する欠点があるからである。なお、CrやCr合金などからなるアンダーコートを形成することなく鋼製基材の表面に直接、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>化学緻密化層を形成することは可能であるが、このような学緻密化層単独の膜では厳しい硫酸露点腐食が発生する環境下では、十分な耐食性を発揮することができない。

【0015】本発明において、トップコートとして、化学緻密化処理皮膜に着目した理由は、化学緻密化法によって形成されるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、水溶液から晶析する過程を経過するため微細な結晶(1μm以下)の集合体になり、そのため、非常に緻密であるうえ、アンダーコートの気孔部にも浸入してこれを充填して、欠陥のない複合皮膜を形成するからである。

【0016】また、セラミック質Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜に限定した理由は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>自体が、低濃度から高濃度に至る広い範囲の硫酸に対し優れた耐食性を発揮するとともに、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜は非常に硬く(HV:1100～1500)、流動中の排ガス中に含まれている未燃炭素粒などの衝撃に対しても強い抵抗力を有することにある。

【0017】次に、耐硫酸露点腐食性に優れた複合被覆部材の製造方法について説明する。

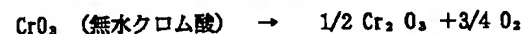
a. 炭素鋼、低合金鋼、ステンレス鋼などの鋼製基材の表面に、溶射法、PVD法および拡散浸透法のうちから選ばれるいずれか一種以上のドライ被覆プロセス、または電気めっき法によって、CrまたはCrを含む合金を、アンダーコートとして被覆し、金属質Cr・Cr合金からなるドライ被覆・めっき層を形成する。

b. 次に、上記アンダーコートが被覆形成された部材を、無水クロム酸の濃厚水溶液(30～50%)中に被覆厚みに応じて1分～5分間程度浸漬する。その後、その部材を引き上げ(このとき、Cr・Cr合金からなるドライ被覆・めっき層の表面には、粘稠な無水クロム酸の薄膜が被覆されている)、次いでこれを空气中で乾燥して水分を蒸発させた後、さらに400～600℃の高温で0.5～1h加熱するという化学緻密化処理を施す。この処理によって、前記無水クロム酸は次のように分解し、Crまたは

Cr合金被覆の表面にはセラミック質Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を生成するようになる。

c. ただし、1回のみの浸漬と加熱・焼成工程では、生成するCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は多孔質であるうえ薄膜であるため、無水クロム酸水溶液への浸漬と加熱・焼成は複数回繰り返すことが望ましい。通常、このような操作を5～15回繰り返すと、CrまたはCr合金被覆の表面に2～20μm厚の緻密で良好な耐硫酸露点腐食性に優れたCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜が形成される。

#### 分解



【0018】なお、CrまたはCr合金からなるアンダーコートへの化学緻密化処理の技術としては、特開昭63-126682号公報や特開平2-194183号公報などに開示されているような技術が適用できるが、その他に、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の形成方法として、上記のCrO<sub>3</sub>に代えて、クロム酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>や重クロム酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の水溶液を用いて形成することも可能である。また、浸漬法でなくとも、スプレー塗布による被覆でよく、クロム酸の他にSiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物粉を添加してもよい。

【0019】上述した構成にかかる本発明の複合被覆部材は、とくに強い硫酸露点腐食環境下で使用される部材への表面処理方法として、とりわけ有効に機能する。一般に、硫酸の露点現象は、硫酸の蒸気を含む排ガスが、その硫酸蒸気の飽和温度以下の金属面に触れることによって、液滴として凝縮して起こるものである。従って、通常の金属面、例えば管状型空気予熱器用部材のような場合は、その表面温度が常に一定値に保持されていて格別の問題は発生しないが、例えば、ユングストローム型空気予熱器の低温端部用部材のような場合には大きな問題となる。というのは、前記低温端部用部材というのは、燃焼ガスなどによって硫酸露点温度以上の温度に加熱される高温側のときと、温度の低い空気を加熱する時のように硫酸露点以下の温度になる低温側のときとがあり、しかも高温側と低温側とを往復移動する苛酷な環境下で使用されるからである。一方で、このような苛酷な環境下で使用される部材については、前述の硫酸露点現象が発生しやすい環境となるため、この部分には多量の硫酸が付着凝縮する。しかも、硫酸が付着した前記低温端部用部材は、燃焼排ガスに触れつつ移動し、遂には硫酸露点温度以上に昇温するため、付着した硫酸は濃縮を経てその一部は蒸発することとなる。

【0020】このように、ユングストローム型空気予熱器の低温端部用部材というのは、単に燃焼排ガス中の硫酸が付着濃縮するにとどまらず、凝縮硫酸の濃縮、分解、蒸発が繰り返して行われると同時に、この間には比較的低濃度の硫酸や濃縮による高濃度の硫酸による腐食反応が起こるため、極めて激しい腐食性環境に曝されている部分であり、本発明にかかる部材を適用する環境とし

て最も相応しい例であると言える。

【0021】以上説明したように、含Cr金属質アンダーコートと、化学緻密化法によって形成したセラミック質 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ トップコートとからなる複合皮膜を被成した部材は、繰り返し起こる温度変化による熱衝撃にも良く耐えるものであることがわかる。とくに、セラミック質 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ はそれ自身が各種濃度の硫酸によく耐える材料であると同時に、この $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 微粒子がアンダーコートのCr・Cr合金からなる層の開孔中にも深く浸入して含浸状態になるため、これらが相乗効果を発揮して長期間にわたって優れた耐食性を発揮する。

#### 【0022】

##### 【実施例】実施例1

この実施例は、市販鋼に対し、本発明に適合する条件の複合皮膜および比較例の皮膜を被覆した試験片を用い、塩水噴霧試験 (JIS Z2371) と、50℃の35%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中に24時間浸漬する試験とを行い、供試試験片の耐食性を実験室的に調査した結果の報告である。

##### (1) 本発明に適合する供試部材

本発明に適合する複合皮膜つき部材は、SS400 鋼 (幅50 mm×長さ100 mm×厚さ5 mm) の全面を、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を用いてブラスト処理後、アンダーコートとして、Crまたは50%Ni-50%Cr合金をそれぞれ 100 $\mu\text{m}$ 厚にプラズマ溶射して成膜した後、トップコートとして、上述した化学緻密化法によって、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜を10 $\mu\text{m}$ 厚に形成した。また、溶射皮膜のアンダーコートに代えて、電気めっき法によってCrを50 $\mu\text{m}$ 厚に形成した後、トップコートとして、化学緻密化法によって $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を10 $\mu\text{m}$ 厚に生成させた部材についても検討した。

##### (2) 比較例の供試部材

比較例とする供試部材は、SS400 鋼を用いて上記発明例と同じ溶射法および電気めっき法によるアンダーコートを形成した後、溶射法による $\text{Cr}_2\text{O}_3$  または市販の耐酸塗装を3回重ね塗りしたものを用いた。また、無処理鋼基材としてSS400、市販の耐食鋼 (商品名: コールテン鋼) SUS304鋼を供試した。

#### 【0023】(3) 腐食試験項目とその条件

- (a) JIS Z2371 規定の無水噴霧試験を連200 時間行い、試験終了後の外観変化から耐食性を評価した。
- (b) 硫黄を含む燃料を燃焼するボイラの空気予熱器の硫酸露点腐食環境を勘案し、30℃の35%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中に24時間浸漬し、供試材と硫酸の腐食反応によって発生する水素ガスの確認によって、その耐食性を評価した。

#### 【0024】(4) 試験結果

表1に試験結果を示す。この結果から次のようなことが理解できる。塩水噴霧試験結果によると、本発明例 (No. 1~3) はいずれも 200時間試験後でも、全く異常は認められず健全な状態を維持していた。これは、トップコートの化学的緻密化法で形成した $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜が緻密で、塩水の内部浸入を完全に防止したためと思われる。これに対し、溶射法で $\text{Cr}_2\text{O}_3$  のトップコートを形成した比較例 (No. 5) および耐酸塗料を被覆した比較例 (No. 7~9) は、いずれも、局所的に赤錆が発生しており、トップコートの欠陥部から内部へ浸入した塩水によって、SS400 鋼基材が腐食されていることがうかがえる。ただ、比較例においても、No. 4、5 の皮膜には赤錆の発生は認められなかった。

#### 【0025】

##### 【表1】

No.	皮 膜 の 構 成		腐 食 試 験 結 果		備 考
	アンダーコート	トップコート	塩水噴霧試験	硫酸浸漬試験	
1	溶射Cr	化学 $\text{Cr}_2\text{O}_3$	発錆せず	変化なし	発 明 例
2	溶射Ni-Cr	化学 $\text{Cr}_2\text{O}_3$	発錆せず	変化なし	
3	電気めっきCr	化学 $\text{Cr}_2\text{O}_3$	発錆せず	変化なし	
4	溶射Cr	溶射 $\text{Cr}_2\text{O}_3$	発錆せず	変化なし	比 較 例
5	溶射Ni-Cr	溶射 $\text{Cr}_2\text{O}_3$	赤錆発生 小	水素ガス発生 小	
6	電気めっきCr	溶射 $\text{Cr}_2\text{O}_3$	発錆せず	変化なし	
7	溶射Cr	耐酸塗装	赤錆発生 大	水素ガス発生 大	
8	溶射Ni-Cr	耐酸塗装	赤錆発生 大	水素ガス発生 大	
9	電気めっきCr	耐酸塗装	赤錆発生 大	水素ガス発生 大	
10	市販 SS400		全面赤錆発生	水素ガス発生 大	
11	市販 耐食鋼		全面赤錆発生	水素ガス発生 大	
12	市販 SUS304		部分的に赤錆発生	水素ガス発生 小	

## 備考

- (1) 溶射法はプラズマ溶射法を使用し、膜厚はアンダーコート100  $\mu\text{m}$ 、トップコート100  $\mu\text{m}$   
 (2) 電気めっきCrの膜厚は50  $\mu\text{m}$ 、化学緻密化法による $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の膜厚は10  $\mu\text{m}$   
 (3) 塩水噴霧試験法は、JIS Z2371 規定の方法により 200 h 連続試験  
 (4) 硫酸浸漬試験条件  $\text{H}_2\text{SO}_4$  34% $\times$ 24 h、30 $^\circ\text{C}$

【0026】このようなトップコートの特徴は、硫酸浸漬試験においても明瞭に認められており、本発明例 (No. 1~3) は、水素ガスの発生はもとより、外観的にも変化は見られなかった。しかし、比較例ではNo. 4、6を除き (No. 5、7~9) いずれも、水素ガスが連して発生し、皮膜内部へ浸入した硫酸によってSS400 鋼基材が腐食されていることがわかる。なお、無処理の市販の鋼材 (No. 10~11) は、塩水噴霧試験では全面にわたって赤錆が発生し、硫酸浸漬試験においても、水素ガスの発生が激しく、耐食性は全く認められなかった。また、SUS304鋼 (No. 12) は、前者の無処理鋼材に比較すると耐食性に優れているものの、局所的な赤錆の発生や水素ガスの発生が認められた。

## 【0027】実施例2

この実施例は、硫黄を含む重油を燃料とする火力発電所ボイラの低温部に、本発明に適合する部材と、比較例として示す表面処理被覆部材を取り付け、約1年間にわたって腐食試験を行った結果を要約したものである。図1は、この実施例の対象となった火力発電所ボイラの低温部と試験片の取付け位置を示したものである。図1では、ボイラからの燃焼排ガス1がダクト2を経由して空気予熱器3へ導入される。この空気予熱器3では、薄い板状の元素が多数配設されているので、排ガスは

これらの元素を加熱しながら抜熱されてダクト4へ排出される。ついで、この排ガスは、電気集塵機5を経て煙突6から外部に放出される。一方、空気は、空気予熱器部3の低温端部から導入され、この空気予熱器3を通過するうちに、板状の元素からの熱を受けてダクト7を経由して、燃料の燃焼用空気 (図示せず) として使用される。

【0028】この実施例では、図1に示すA~Gの位置にそれぞれ試験片 (寸法: 幅5 $\times$ 長さ100 $\times$ 厚さ2~5 mm) を取付けたが、A~Gの腐食環境は次の通りである。

A: 常に硫酸蒸気を含む350 $^\circ\text{C}$ 前後の排ガスに触れているが、硫酸の凝縮現象はない。

B: 空気予熱器の高温端部に取付けられているため、排ガス側と空気側へ繰り返して移動しても、常に硫酸露点以上にあるので、硫酸の凝縮付着はない。

C, D: Cの各部は、空気予熱器の低温端部に取付けられている。とくに、Dはこれに取付けたシールプレートに相当するもので、C、Dともに排ガス側で加熱されて硫酸露点以上となった後、空気側へ移動し、空気に熱を与えると共に、C、D自体は冷却されて硫酸露点以下となる。その後、再び排ガス側へ移動すると、排ガス中の硫酸蒸気がC、D面へ付着凝縮し、さらにこれが濃



縮、蒸発する現象が行われ、この間に激しい腐食反応が発生する。

E, F, G: E, F, Gの各部は、空気予熱器を出た硫酸を含む排ガスに接触しているため、硫酸は付着するものの、温度変化がないため、その濃縮、蒸発現象がなく腐食環境としては穏やかである。

【0029】表2は、実施例1の結果から選択した本発明例および比較例の試験片を用いて、1年間にわたる腐食試験を行い、その結果をボイラの運転時間1000時間当たりの腐食損失量と外観変化を示したものである。この結果から明らかなように、図1の腐食試験部では、空気予熱器の低温端部C, Dに取付けられた試験片の腐食量は極端に大きく、激しい腐食環境が構成されているのが

わかる。しかし、このような環境下でも、本発明例(N o. 1~3)は全く腐食されておらず、外観的にも変化は認められず、優れた耐食性を発揮した。なお、実施例1の腐食試験において、本発明例と同等の性能を発揮した溶射法による $\text{Cr}_2\text{O}_3$ トップコート試験片(No. 4, 5)は、温度変化がないA, E, Fおよび温度変化があっても硫酸の付着凝縮がない環境Bでは健全な状態を維持したが、温度変化とともに硫酸の凝縮と濃縮、さらに蒸発現象が繰り返し起こる厳しい腐食環境C, Dでは、皮膜の大部分が剥離し、実用性に乏しいことが判明した。

【0030】

【表2】

No.	皮 膜 の 構 成		試験位置・腐食減量 ( $\mu\text{m}/1000\text{h}$ )							備考
	アンダーコート	トップコート	A	B	C	D	E	F	G	
1	溶射Cr	化学 $\text{Cr}_2\text{O}_3$	—	健全	健全	健全	健全	—	健全	発 明 例
2	溶射Ni-Cr	化学 $\text{Cr}_2\text{O}_3$	健全	健全	健全	健全	健全	健全	健全	
3	電気めっきCr	化学 $\text{Cr}_2\text{O}_3$	—	健全	健全	健全	健全	—	健全	
4	溶射Cr	溶射 $\text{Cr}_2\text{O}_3$	健全	健全	皮膜剥離	皮膜剥離	健全	健全	—	比 較
5	溶射Cr	溶射 $\text{Cr}_2\text{O}_3$	健全	健全	皮膜剥離	皮膜剥離	健全	健全	—	
6	市販 SS400		1.1	3.1	98	95	3.8	4.3	4.2	
7	市販 耐食鋼		1.5	2.5	26	30	4.4	4.5	4.1	
8	市販 SUS304		—	—	51	55	3.4	—	—	

### 【0031】実施例3

この実施例では、市販の耐食鋼(コールドテン鋼)基材に、アンダーコートの金属層としてPVD法によるCr 5  $\mu\text{m}$ 、および粉末法によるCr拡散浸透処理層50 $\mu\text{m}$ を施した後、化学緻密化法による $\text{Cr}_2\text{O}_3$ のトップコートを12 $\mu\text{m}$ 厚に形成した試験片を、図1に示したCとDの位置に取付け、約6ヵ月間の腐食試験を行った。この結果においても、トップコートはもとより、アンダーコートの金属層も健全な状態を維持しており、本発明のドライプロセスによるCrのアンダーコートと、化学緻密化法による $\text{Cr}_2\text{O}_3$ トップコートの組み合わせからなる複合皮膜つき部材が優れた耐硫酸露点腐食性を発揮することが認められた。なお、この実施例においても、比較例として供試したトップコートとして溶射法によって形成した $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜は全て剥離し、基材の鋼板も腐食されていた。

### 【0032】

【発明の効果】以上説明したように、鋼製基材の表面に対し、ドライ被覆プロセスによってアンダーコートとしてCr, Ni-Crなどの含Cr金属層を形成するか、もしくは電気めっき法で金属Cr層を形成した後、化学的緻密化法によって緻密で良好な密着性を有するセラミック質 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ のトップコートを形成させた複合皮膜は、優れた一

般耐食性と耐硫酸露点腐食性を発揮した。特に、本発明にかかる部材は、ユングストローム型空気予熱器の低温端部用部材のように、燃焼排ガスの硫酸露点温度の上下の領域を繰り返し移動して、その都度、硫酸の付着凝縮、硫酸の濃縮と蒸発現象が発生する厳しい腐食性環境下において、優れた耐食性を発揮した。この結果、本発明に適合する処理が行われた部材にて形成した空気予熱器の低温端部は、長期間にわたる連続運転を可能とするとともに、部材の腐食損傷による熱交換率の低下や、空気予熱器の低温部と排ガスダクトおよび空気ダクトとの接触部から漏洩する排ガス、空気量を最小限にとどめて、正常な運転環境を維持する効果があり、プラント全体の安全運転と熱効率の向上、保守点検費の軽減などに寄与するところが大きい。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】重油燃焼ボイラの空気予熱器から煙突近傍にわたる設備の構成と燃焼排ガスの流れを示した図である。

### 【符号の説明】

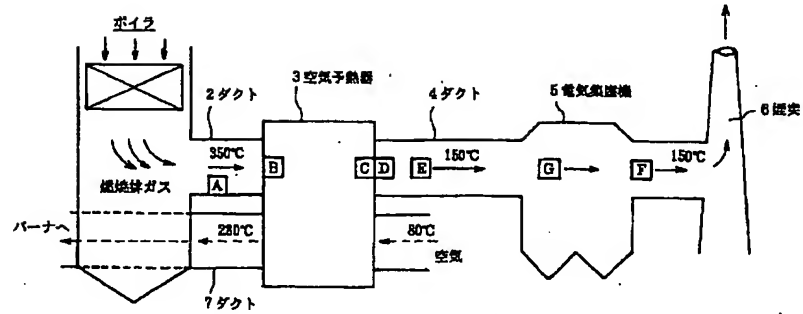
- 1 ボイラ出口の燃焼排ガスの流れ
- 2 空気予熱器入口側排ガスダクト
- 3 空気予熱器
- 4 空気予熱器出口側排ガスダクト
- 5 電気式集塵装置



6 煙突

7 空気予熱器出口側空気ダクト

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 延東 直毅  
千葉県船橋市行田1丁目1番1号 トーカ  
ロ株式会社東京工場内

(72)発明者 山口 茂夫  
千葉県市原市姉崎海岸2番地1 出光エン  
지니어リング株式会社内

Fターム(参考) 4K044 AA02 BA02 BA12 BA15 BB03  
BC02 BC11 CA11 CA12 CA13  
CA16 CA18 CA53 CA62 CA71